Ueber einige Derivate

des

Dimethyl-ortho-toluidins.

Inauguraldissertation

vorgelegt

der hohen philosophischen Facultät

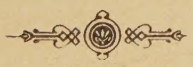
der Universität Basel

zur Erlangung der philosophischen Doctorwürde

von

ALBERT KANN

aus Wien.



WIEN.

Druck der k. u. k. Hofbuchdruckerei Carl Fromme.

1898.

Ueber einige Derivate

des

Dimethyl-ortho-toluidins.

Inauguraldissertation

vorgelegt

der hohen philosophischen Facultät

der Universität Basel

zur Erlangung der philosophischen Doctorwürde

von

ALBERT KANN

aus Wien.

WIEN.

Druck der k. u. k. Hofbuchdruckerei Carl Fromme.

1898.

Meinen lieben Eltern

in

kindlicher Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0163

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der Chemieschule in Mülhausen im Elsass auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Director Dr. E. Noelting ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochgeehrten Lehrer für seine werthvollen Rathschläge bestens zu danken.

ALBERT KANN.

Einleitung.

Die drei theoretisch möglichen Dimethyltoluidine sind sämmtlich dargestellt.

Das Orthoderivat wird erhalten durch Destillation von Trimethyltoluidinhydrat (Thomsen, B. 10. 1856. Nölting, B. 11. 2279). Siedepunkt 183°.

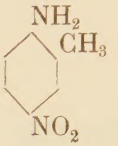
Die Darstellung des Metaderivates erfolgt aus Meta-Toluidin und Methyljodid oder durch Destillation von Trimethyltoluidinhydrat $C_7 H_7 N (CH_3)_3 OH$ (Nölting). Siedepunkt 215° (Wurster und Riedel, B. 12. 1797).

Das Paraderivat entsteht, neben seiner isomeren Verbindung (Ortho-Dimethyltoluidin?) beim Erhitzen von Trimethylphenyliumjodid $C_6 H_5 N (CH_3)_3 J$ auf 220° bis 230° (Hoffmann, B. 5. 707), sowie aus Para-Toluidin und Methyljodid (Thomsen, B. 10. 1586).

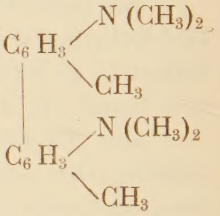
Von den Derivaten des Dimethylmetatoluidins wurden mehrere von Wurster und Riedel (B. 12. 1797) dargestellt. Das Dimethylparatoluidin ist schon eingehender untersucht worden (Hepburn, Dissertation Basel), während über die Derivate des Dimethyl-o-toluidins bis jetzt sehr wenig bekannt war, nämlich bloss:

Das Dimethylbromtoluidin $CH_3 C_6 H_3 Br N (CH_3)_2$, dasselbe entsteht durch Eintragen von 1 Molekül Brom in eine essigsaure Lösung von Dimethyl-o-toluidin, oder durch Erhitzen von 5 Theilen Brom-o-toluidin mit 10 Theilen Holzgeist und 8 Theilen Salzsäure auf 180 bis 220° (Michler und Sampaio, B. 14. 2172) (Schmelzpunkt 244° bis 245°).

Das Mononitrodimethyl-o-toluidin bildet sich

durch Alkyliren des  und Trennen der mono- und

dimethylirten Produkte durch Essigsäureanhydrid, welches mit dem monomethylirten Derivat eine Acetylverbindung gibt (Bernthsen 25. 3133). Schmelzpunkt 47·5°.

Von den Sulfosäuren des Dimethyl-o-toluidins ist bereits eine dargestellt worden durch Erhitzen von Dimethyl-o-toluidin mit 4 Theilen Schwefelsäure auf 180° bis 210° (Michler und Sampaio, B. 14. 2168). Bei dieser Sulfirung entsteht nach Sampaio ein Nebenprodukt von der Formel 

In nachstehender Arbeit wurde eine Menge von 50 *g* Dimethyl-o-toluidin sulfonirt, um dieses Nebenprodukt zu erhalten; doch bildete sich davon so wenig, dass es nicht untersucht werden konnte.

Bei dieser Art des Sulfonirens dürfte wahrscheinlich ein Gemisch von Säuren entstehen. In nachstehender Arbeit wurde die reine Metasulfosäure dargestellt durch Sulfoniren mit rauchender Schwefelsäure.

Aus dem Dimethyl-o-toluidin wurde ferner seine Nitroverbindung hergestellt. H. E. Noelting und A. Collin beobachteten eine Reihe von Thatsachen, aus denen hervorgeht, dass man beim Nitriren von Aminen in Gegenwart von viel Schwefelsäure fast ausschliesslich Metaderivate erhalten kann (B. 17. 261).

In genannter Abhandlung wird das Derivat $C_6H_3\begin{matrix}NH_2\,1\\CH_3\,2\\NO_2\,3\end{matrix}$ beschrieben, das bei 107° schmilzt und in 10 Theilen Schwefelsäure nitrirt worden war. Der 1. 2. 5. Nitrokörper gab reducirt das Meta-Toluilendiamin $C_6H_3\begin{matrix}NH_2\\CH_3\\NH_2\end{matrix}$ (Schmelzpunkt 98 bis 99°), welches die Farbenreactionen Toluylenblau und Chrysoidin zeigte. Bei gleicher Arbeitsweise wurde die entsprechende Nitroverbindung des Dimethyl-o-toluidins aus Dimethyl-o-toluidin erhalten. Dieselbe wurde dann reducirt und aus dem Amin die Benzoyl und die p-Toluolsulfo-Verbindungen dargestellt. Die beiden letztgenannten Verbindungen wurden dann nitrosirt und die Nitrosoderivate beider gewonnen. Hierbei wurde ähnlich verfahren, wie bei der Darstellung des Nitrosodimethylanilins (Baeyerer und Caro, B. 7. 810, und Schraube, B. 8. 616), doch wurde Natriumnitrit statt Aethylnitrit verwendet. Aus dem Amin wurde ferner durch Diazotiren und nachheriges Verkochen das Phenol erhalten, aus dem Amin wurden auch mehrere Chrysoidine und ein Triazin dargestellt. Durch die Möglichkeit der Bildung von Chrysoidinen war zugleich auch ein zweiter Beweis gegeben, dass die beiden Amidogruppen zu einander in der Metastellung stehen.

Im nachfolgenden experimentellen Theil ist bei den verschiedenen dargestellten Derivaten des Dimethyl-o-toluidins immer dort kurz auf die benützte Litteratur hingewiesen, wo dies nicht schon in der Einleitung geschehen ist.

Experimenteller Theil.

Meta-Nitrodimethyl-o-toluidin.

Das Dimethyl-o-toluidin wurde in stark saurer Lösung nitrirt, wobei, wie in der Einleitung erörtert wurde, die Nitrogruppe in die Meta-Stellung geht zur Amidogruppe, welche im vorliegenden Falle dimethylirt ist. Hierbei wurde auf folgende Weise verfahren. 100 *g* Dimethyl-o-toluidin wurden in 370 *g* concentrirter Schwefelsäure (vom specifischen Gewichte 1·84 gelöst und in diese Lösung unter starker Eiskühlung bei der Temperatur von 0° bis 4° C. eine Mischung von 51·1 cm^3 Salpetersäure (vom specifischen Gewichte 1·41) und 90 cm^3 Schwefelsäure (vom specifischen Gewichte 1·84) einfliessen gelassen in einem Zeitraume von etwa drei Stunden bei Benützung eines Rührwerkes. Die Reactionsmasse wurde nach einiger Zeit in eine flache Schale auf etwa $^1/_2$ *kg* Eis gegossen und mit Soda und am Ende mit Natronlauge alkalisch gemacht.

Die erhaltene Nitroverbindung ist mit Wasserdampf nur wenig flüchtig und wurde deshalb mit Aether extrahirt. Man lässt zu diesem Zwecke erst so lange stehen, bis sich das obige Nitroprodukt möglichst vollkommen abgeschieden hat und aus der darunter stehenden Flüssigkeit der grösste Theil des gebildeten Natriumsulfates auskrystallisirt ist, da man sonst riskirt, dass dies im Scheidetrichter statthat.

Der Aether wurde durch Abfiltriren befreit von der ihm anhaftenden Emulsion, welche aus etwas Dinitrokörper besteht, der sich in geringen Mengen immer beim Nitriren bildet und hernach mit Chlorcalcium getrocknet und abdestillirt. Der Rückstand wurde der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Zunächst destillirt unverändertes Demethyl-o-toluidin mit etwas Mononitroprodukt bei 140° und etwa 20 bis 30 *mm* Druck. Die reine Nitroverbindung selbst ging bei 170° und etwa 20 bis 30 *mm* Druck über (bei etwas niedrigerem Druck bei 165° und bei etwas höherem Druck bei 175°). Was über dieser Temperatur destillirt, ist schon ein Gemisch von Mono- und Dinitroprodukt.

Das Metanitrodimethyl-o-toluidin ist ein orangegelbes Oel, welches in einer Kältemischung erstarrt. Um den Körper rein zu erhalten, war es nothwendig, erst bei genanntem Druck die Destillation zu beginnen und dieselbe zweimal vorzunehmen. Eine Nitrirung, vorgenommen mit der gleichen Menge Salpetersäure bei Verwendung von bloss 150 cm^3 Schwefelsäure zur Lösung von 100 *g* Dimethyl-o-toluidin, gab eine ungleich schlechtere Ausbeute.

Bei einer Nitration bildeten sich grössere Mengen des Dinitrokörpers und blieb ein Theil des Dimethyl-o-toluidins unverändert. Dieses abnorme Verlaufen der Reaction ist vielleicht auf ein unbemerktes höheres Erwärmen während der Nitration zurückzuführen. Der Mono- und Dinitrokörper waren durch fractionirte Destillation zunächst voneinander nicht zu trennen. Doch gelang die Entfernung des Binitroderivates durch Ausfrierenlassen und rasches Absaugen des Gemisches, sowie durch Lösen desselben in der berechneten Menge Salzsäure und nachherige fractionirte Fällung mit Ammoniak. Das Metanitrodimethyl-o-toluidin hat nachstehende Formel:

Der Beweis, dass die Nitrogruppe in der Meta-Stellung steht, wird später durch das Verhalten des durch Reduction daraus gewonnenen Diamins gegeben werden. Dass

dem Nitroderivat die Stellung 1. 2. 4. zukommt, folgt daraus, dass auch beim Nitriren des o-Toluidins unter gleichen Umständen sich das Derivat bildet (E. Nölting und A. Collin, B. XVII. 265 u. 268).

Stickstoffbestimmung:

0·1833 *g* Substanz geben 26 *cm*³ Stickstoff bei 19° und 745 *mm* Druck.

15·55% N berechnet,

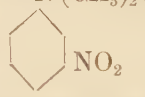
15·99% N gefunden.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung 0·2951 *g* Substanz gaben 0·1746 *g* Wasser und 0·646 *g* Kohlensäure, das sind 0·0194 *g* Wasserstoff und 0·17618 *g* Kohlenstoff.

60% C berechnet, 59·7% C gefunden,

6·66% H „ 6·57% H „

Verhalten der Nitroverbindung gegen Säuren.

Das Meta-Nitrodimethyl-o-toluidin löst sich in concentrirteren Mineralsäuren (SO_4H_2, HCl, NO_3H) und heisser Essigsäure; auch bei ziemlich starkem Wasserzusatz bleiben die Salze noch unzersetzt. Das salzsaure Salz  krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in gelben Nadeln, die nicht hygroskopisch sind. Zur Analyse wurde dasselbe bereitet durch Einleiten von Chlorwasserstoffsäure in eine Lösung der Nitroverbindung in Benzol. An der Luft wird das Chlorid rasch gelb. Um es rein weiss zu erhalten, wurde es zwischen Filtrirpapier abgepresst und im Exsiccator über Kali und Paraffin getrocknet. Das Chlorid zersetzt sich beim Eintragen in neutrales Wasser.

Chlorbestimmung:

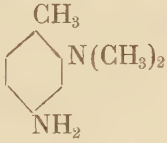
0·1571 *g* Substanz geben 0·1066 *g* Ag Cl, d. h. 0·02646 *g* Cl.

16·84% Cl gefunden,

16·44% Cl berechnet.

Meta-Amidodimethyl-o-toluidin.

Nach einem Vorversuch wurden 70 *g* Nitroverbindung in 250 *cm*³ Salzsäure und 155 *g* Zinn unter Eiskühlung in mehreren Portionen eingetragen und der Kolben nach Beendigung der plötzlich eintretenden, ziemlich heftigen Reaction noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die erhaltene Base ist mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtig und wurde nach dem Alkalischmachen durch mehrtägiges Einleiten von Wasserdampf übergetrieben und hernach ausgeäthert. Des öfteren wurde aber die Base direct nach dem Alkalischmachen mit Aether extrahirt. Zweckmässig erwies sich hierbei die Trennung der alkalischen Flüssigkeit von dem unlöslichen Zinnoxydul. Erstere wurde mit Aether extrahirt. Letzteres wurde ebenfalls mit Aether angerührt und colirt. Der Aether wurde getrocknet und abdestillirt. Die Base wurde nun der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Das Meta-Amidodimethyl-o-toluidin geht bei 149° bis 151° und 30 bis 40 *mm* Druck oder bei 146° bis 150° und 20 bis 30 *mm* Druck über. Die Base ist frisch destillirt ein fast farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch, welches auch in verdünnten Säuren leicht löslich ist. An der Luft sehr rasch, und beim längeren Stehen in verschlossenen Gefässen wird die Base blauschwarz und dickflüssiger.

Derselben kommt, nach dem beim Nitrokörper Gesagten, die Constitutionsformel  zu.

Stickstoffbestimmung:

0·166 *g* Substanz geben 28 *cm*³ Stickstoff bei 20° und 744 *mm* Druck.

18·8% N gefunden,

18·66% N berechnet.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0·111 *g* Substanz geben 0·296 *g* Kohlensäure und 0·0966 *g* Wasser, das sind

72·7% C gefunden, 72% C berechnet.
9·669% H gefunden, 9·33% H berechnet.

Benzoylderivat des Meta-Amidodimethyl-o-toluidins.

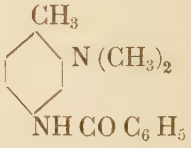
In eine Lösung von 4 *g* Natronhydrat in etwa 100 cm^3 Wasser wurden $7^1/_2$ *g* Base eingetragen und darauf portionenweise 7 *g* Benzoylchlorid unter Umrühren eingegossen. Die Benzoylverbindung scheidet sich zunächst in Form eines harzigen Kuchens ab, der beim Stehenlassen zum grössten Theil krystallisch wird und durch Absaugen leicht zu trennen ist. Eine bessere Ausbeute eines auch reineren Produktes erzielt man, wenn man statt sogleich abzusaugen, die ganze Reactionsmasse etwa 10 Minuten am Wasserbade erwärmt, wobei sich alles löst und die Benzoylverbindung beim Erkalten auskrystallisirt. Durch nachheriges, zweimaliges Umkrystallysiren aus verdünntem Alkohol erhält man das reine Produkt in Gestalt von silberglänzenden Plättchen. Schmelzpunkt 128°. Leicht löslich in concentrirter Salzsäure.

Stickstoffbestimmung:

0·0977 *g* Substanz geben 10 cm^3 Stickstoff bei 740 *mm* Druck und 19°.

11·44% N gefunden,
11·024% N berechnet.

Das Produkt hat die Constitutionsformel

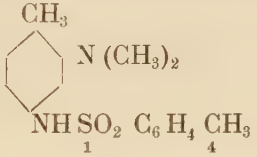


Para-Toluolsulfoderivat des Meta-Amidodimethyl-o-toluidins.

Das zur Darstellung dieses Produktes nöthige Para-Toluolsulfochlorid ist durch mehrfache Krystallisation aus Benzol sorgfältig zu reinigen, da sonst die Herstellung des reinen

Salzes der obgenannten Base eine ungleich umständlichere ist. Es wurden 10 *g* Natriumhydroxyd in Wasser gelöst, dazu 10 *g* Base eingegossen und 13 *g* reines Para-Toluolsulfochlorid hinzugegeben. Man lässt am besten vor allem erkalten, und trägt dann Salzsäure bis zur gerade schwachsauren Reaction ein.

Die Para-Toluolsulfoverbindung fällt jetzt ganz aus und wird abgesaugt. Dieselbe wird durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus gewöhnlichem Alkohol rein erhalten. Schmelzpunkt 121°. Schöne, kleine, weisse Krystalle, welche in Benzol, Aether, Alkohol, Natronlauge und concentrirter Salzsäure leicht löslich sind. Der Körper hat die Formel



Stickstoffbestimmung:

0·1064 *g* Substanz gaben 8·4 *cm*³ Stickstoff bei 18° und 738 *mm* Druck.

9·24% N berechnet,

8·85% N gefunden.

0·0638 *g* Substanz gaben 5·2 *cm*³ Stickstoff bei 14° und 737 *mm* Druck.

9·24% N berechnet,

9·29% N gefunden.

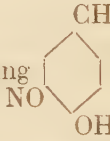
Schwefelbestimmung:

0·1356 *g* Substanz gaben 0·106 *g* $BaSO_4$, das sind 0·014557 *g* Schwefel.

10·56% S berechnet,

10·73% S gefunden.

Nitrosoderivate.

Das Dimethyl-o-toluidin liefert durch Einwirkung von salpetriger Säure kein kernsubstituirtes Nitrosoderivat, sondern unter Abspaltung einer Methylgruppe das entsprechende Nitrosamin Das Dimethyl-m-amidokressol aber gibt mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung 

Aehnlich wie die Gruppe OH wirken die Gruppen $NH\,CO\,C_6\,H_5$ und $NH\,SO_2\,C_6\,H_4\,CH_3$, und thatsächlich erlangte das Dimethyl-o-toluidin durch Einführung dieser Gruppen die Eigenschaft, im Kern substituirte Nitrosoderivate zu geben.

Nitrosoverbindung des Benzoylderivates des Meta-Amidodimethyl-o-toluidin.

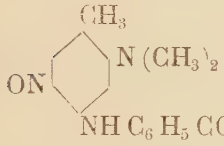
2·5 *g* Benzoylverbindung wurden in 30 *cm*³ Salzsäure und 10 *cm*³ Wasser gelöst und bei starker Eiskühlung und fortwährendem Rühren 0·72 *g* Natriumnitrit (96%) in 10 *cm*³ Wasser einfliessen gelassen.

Nach etwa zweistündigem Stehen wurde die saure Lösung durch Eintragen von Eis und Natronlauge in der Kälte alkalisch gemacht. Der entstandene gelbgrüne Niederschlag

wurde abgesaugt, in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung filtrirt und im Vacuum auskrystallisiren gelassen, da sich das Produkt an der Luft leicht bräunt. Durch Krystallisation aus Aether oder besser aus Benzol erhält man ein ziemlich reines Produkt in Form goldgelber, glänzender Nadeln.

Um den Nitrosokörper ganz rein zu erhalten, löst man ihn in Aether und setzt dann ungefähr die gleiche Menge Ligroin zu. Dann erwärmt man auf dem Wasserbade bis auf etwa 40° und lässt den grössten Theil des Aethers verdampfen.

Beim Erkalten und längerem Stehen besonders beim Kratzen mit dem Glasstab an den Wänden des Kölbchens erhält man die Nitrosoverbindung als schwach gelb gefärbte Krystalle. Schmelzpunkt 122°. Der Körper hat die Formel



Stickstoffbestimmung:

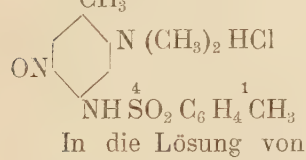
0·0893 *g* Substanz geben 11·5 *cm*³ N bei 10° und 740 *mm* Druck.

15·01% N gefunden,

14·84% N berechnet.

Nitrosoverbindung des Para-Toluolsulfoderivates des Meta-Amidodimethyl-o-toluidins.

Das Chlorhydrat dieses Körpers eignet sich zur Reindarstellung besser als die freie Base. Ihm kommt die Formel



zu.

In die Lösung von 6·2 *g* Para-Toluolsulfoverbindung in 100 *cm*³ Salzsäure wurden bei 0° 1·42 *g* Natriumnitrit 96% in 20 *cm*³ Wasser eintropfen gelassen, und die Reactionsmasse blieb hernach in der Kälte noch mehrere Stunden stehen. Das

Chlorhydrat scheidet sich dann als Krystallbrei ab, statt dasselbe zunächst durch Absaugen zu trennen, ist es besser, in die Reactionsmasse Alkali einzutragen, bis die Flüssigkeit nur mehr schwach sauer reagirt, hierbei fällt das Chlorhydrat viel vollkommener aus und mit ausgefallenes, bei der Reaction gebildetes Kochsalz geht in Lösung. Die freie Base ist orange gefärbt, in Benzol und Aether löslich, krystallisirt aber schlecht. Das Chlorhydrat wurde bei einem ersten Versuche aus heissem Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, umkrystallisirt. Es bildete orangegelbe Krystalle. Bei einem zweiten Versuche wurde das Chlorhydrat zweimal aus Alkohol, dem eine Spur Salzsäure zugesetzt war, umkrystallisirt und dabei nur schwach gelb gefärbte Krystalle erhalten. Der Körper ersetzt sich ohne zu schmelzen.

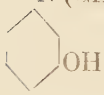
Chlorbestimmung:

0·0853 *g* Substanz geben 0·0106 *g* Ag Cl, das sind 0·00797 *g* Chlor.

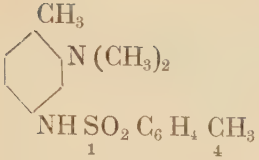
Berechnet 9·63% Cl,
gefunden 9·34% Cl.

Durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf alkylsubstituirte Meta-Amidophenole entstehen blaugrüne Farbstoffe von grosser Echtheit (B. 25, 657. D. P. 62367 von Leonhardt & Co.). So liefert das Dimethyl-m-amidophenol mit Nitrosoderivaten tertiärer Amine blaue, basische Farbstoffe. (B. 1893, 635. D. P. 68557 von Leonhardt & Co.) Daneben bildeten sich in vielen Fällen blaugrüne Nebenprodukte, deren Menge mit der des angewendeten Nitrosokörpers zunimmt. Zur Darstellung der Farbstoffe wurden die Componenten in molekularen Mengen in alkoholischer Lösung erwärmt und dann mit Wasser verdünnt und nach dem Abdampfen des Alkohols durch Kochsalz oder Chlorzink gefällt.

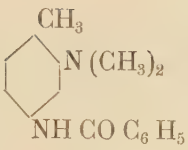
Aehnlich wie das Dimethyl-m-amidophenol



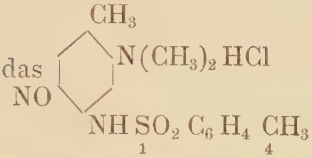
müssen sich auch Körper wie das



und das



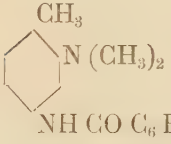
verhalten und auch das



muss auf die beiden letztgenannten Körper ähnlich einwirken, wie Nitrosodimethyl-m-amidophenol auf Dimethyl-m-amidophenol.

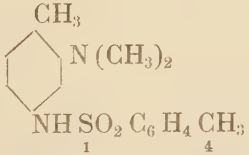
Ausgeführte Condensationen.

1·254 *g*



und 0·94 *g* salzsaures Nitrosodimethylanilin wurden vollständig in Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade durch 6 Stunden erwärmt, hernach der grösste Theil des Alkohols abgedampft und das Condensationsprodukt auskrystallisiren gelassen. Versuche das Produkt zu reinigen, misslangen. Es stellt ein grauschwarzes Pulver dar, das in heissem Wasser löslich ist. Eine Ausfärbung mit 2% dieses Farbstoffes auf tannirte Baumwolle in schwach essigsaurem Bade zeigte eine ziemlich dunkle, blauviolette Farbe.

Auf dieselbe Weise wurden 1·55 *g*



mit 0·94 *g* salzsaurem Nitrosodimethylanilin condensirt. Die Farbstoffbildung geht hierbei schon in kürzerer Zeit von

Stoffen. Der Farbstoff ist ein grauschwarzes Pulver und leicht löslich in heissem Wasser. Eine Ausfärbung zeigte eine der vorigen ähnliche, aber etwas röthere Nuance.

1·84 *g* und 0·68 *g* Dimethyl-m-amido-

phenol wurden in Alkohol gelöst und wie bei den vorhergehenden Versuchen angegeben, condensirt.

Auf tannirte Baumwolle färbt dieses Condensationsprodukt ebenfalls blauviolett, aber weniger intensiv als die beiden vorhergehenden.

Kuppelung des Meta-Amidodimethyl-o-toluidins mit Diazobenzolchlorid.

Durch die Bildung eines Chrysoidinfarbstoffes war der Beweis gegeben, dass die Amidogruppe und die substituirte Amidogruppe zu einander in der Meta-Stellung stehen, und die Nitrogruppe beim Nitriren in die Meta-Stellung zur Gruppe $N(CH_3)_2$ trat.

Darstellung des Chrysoidins.

4·65 *g* frisch destillirtes Anilin wurde in 15 *g* Salzsäure (etwa 3 Moleküle) und 50 cm^3 Wasser gelöst und bei 0° C. 3·6 *g* Natriumnitrit (96%) in 25 cm^3 Wasser gelöst, einfliessen gelassen, bis sich Jodkaliumstärkepapier damit färbte. In der Kälte wurde dann eine Lösung von 7½ *g* Meta-Amidodimethyl-o-toluidin in 9 *g* Salzsäure (fast 2 Moleküle) und 40 cm^3 Wasser gelöst, eingegossen. Der Azokörper wurde in der Kälte mit Natriumacetat oder durch successives Eintragen von Ammoniak

als freie Base gefällt. Die Base fiel in sehr unreiner Form als ein rother Theer aus. Derselbe wurde durch Absaugen mit einer Thonbirne isolirt, in Benzol gelöst und in die Lösung Chlorwasserstoffsäure eingeleitet. Das Chlorid des Azofarbstoffes fällt aus, wurde in Wasser aufgenommen, vom Theer abfiltrirt und krystallisiren gelassen. Es war verhältnissmässig rein und eignete sich gut zur Darstellung des nachher beschriebenen Triazins, doch war es zu unrein, um es zur Analyse zu verwenden, auch liess sich daraus nicht durch Fällen mit Alkali oder Ammoniak die reine Farbbase darstellen.

Um den Azokörper rein zu erhalten, war es offenbar nöthig, denselben schon von vorneherein ziemlich rein zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde auch noch eine Reihe von Kuppelungen vorgenommen, bei denen das Anilin in 2 Moleküle Salzsäure gelöst, diazotirt und auf die Lösung des Meta-Amidodimethyl-o-toluidins in 1 Molekül Salzsäure einwirken gelassen wurde. Die Farbbase wurde in der Kälte durch Soda ausgefällt, schied sich aber immer als ein theerichter Klumpen ab. Denselben durch Verreiben mit der Flüssigkeit und längeres Stehen in der Kälte zum Krystallisiren zu bringen, gelang nicht. Doch wurde bei einem letzten Versuche der Azokörper in bedeutend reinerer Form erhalten, da gerade sofort nach dem Fällen mit Soda derselbe abgesaugt werden muss, weil er sich beim längeren Stehen verschmiert. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Ligroin, dem man zur leichteren Auflösung etwas Benzol hinzufügen kann, wurde der Körper krystallinisch erhalten. Auf tannirte Baumwolle in schwach essigsaurer Lösung färbt derselbe orangeroth.

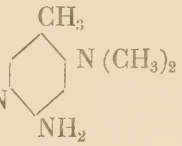
Stickstoffbestimmung:

0·1885 *g* Substanz geben 37·4 cm^3 N bei 22° und 740 *mm* Druck.

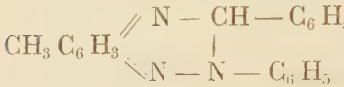
21·86% N gefunden,

22·04% N berechnet.

Der Körper hat die Zusammensetzung



Goldschmidt und Rosell (B. 23, 487) untersuchten die Einwirkung von Benzaldehyd auf Ortho-Amidoazotoluol und auf Benzolazo-β-Naphtylamin, die so erhaltenen Körper hatten die Constitutionsformel



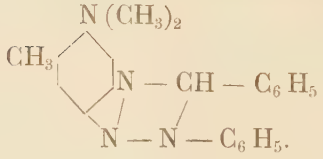
oder

Goldschmidt & Polzer (B. 24, 1000) untersuchten dann noch weiters die Einwirkung anderer Aldedyde auf die beiden angeführten Ortho-Amidoazokörper.

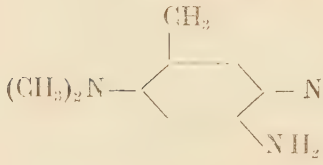
Die durch Erhitzen des Aldehyds und des Ortho-Amidoazokörpers erhaltenen Produkte, **Triazine** genannt, stellten aus Alkohol umkrystallisirt weisse Körper dar, welche mit Salzsäure auf 180° erhitzt, sich nicht spalteten, wodurch sie sich wesentlich von den Benzylidenverbindungen unterschieden, welche durch Einwirkung des Benzaldehyds auf Para-Amidoazokörper entstehen (Berju 17, 1400).

Von H. Nölting und Herzberg wurden Triazine hergestellt aus Benzaldehyd und Chrysoidin. Die Condensation geht bei Anwesenheit von Salzsäure von Statten, das erhaltene Amidotriazin gibt sulfonirt, Körper von ausgesprochenem Zuckergeschmack. Eine Reihe von substituirten Triazinen ist auch von Wegelin (Dissertation Basel) dargestellt worden.

Darstellung des Triazins.



Zu einer Lösung von 6·4 g des Chlorid des Körpers



wurden 15 g Salzsäure

und 2·4 *g* frisch destillirtes Benzaldehyd hinzugefügt und 2 bis 3 Tage lang auf dem Wasserbade mit aufgesetztem Rückflusskühler erwärmt. Die Flüssigkeit wird hernach filtrirt und dreimal mit Thierkohle ausgekocht. Die schwach gelbliche Lösung wurde mit Ammoniak in der Kälte versetzt, wobei das Triazin ausfällt. Dasselbe wurde fünf- bis sechsmal aus Methylalkohol umkrystallisirt und hierbei fast ebenso oft mit Thierkohle gekocht. Es wurde schliesslich in geringer Menge als reine, weisse, glänzende Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 179° C.

Stickstoffbestimmung:

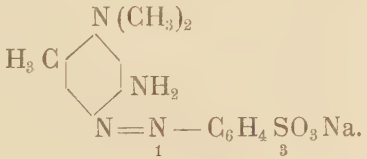
0·0749 *g* Substanz geben 10·6 cm^3 N bei 15° und 743 *mm* Druck.

16·37% berechnet,

16·21% gefunden.

Kuppelung des Meta-Amidodimethyl-o-toluidin mit Diazobenzolsulfosäure.

7·4 *g* reines sulfanilsaures Natrium wurde in Wasser gelöst und eine Lösung von 2·4 *g* Natriumnitrit (96%) in 33 cm^3 Wasser dazu gegossen und hierauf bei 0° bis 10° unter Benützung eines Rührwerkes langsam 8·7 *g* Salzsäure (36%) (2 Moleküle) mit etwa 20 cm^3 Wasser verdünnt eintropfen gelassen. Nach etwa 3 Stunden wurden in die gebildete Diazobenzolsulfosäure 5 *g* Meta-Amidodimethyl-o-toluidin in 5 cm^3 Salzsäure gelöst eingetragen, einige Zeit stehen gelassen und dann mit Natronlauge alkalisch gemacht. Das Natronsalz des gebildeten Azokörpers scheidet sich in dunkelrothen Nadeln aus. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser wurde es ganz rein erhalten. Der Körper entspricht der Formel



Stickstoffbestimmung:

0·0798 *g* Substanz geben 11 cm^3 N bei 16° und 744 *mm* Druck.

15·75% gefunden,

15·73% berechnet.

Condensation.

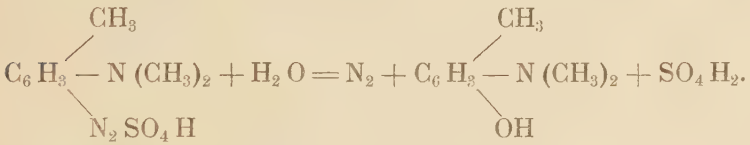
$$\text{von } C_6H_2\begin{matrix} CH_3 \\ N(CH_3)_2 \\ NH_2 \\ N=N-SO_3H \end{matrix} \text{ mit Benzaldehyd}$$

zur Bildung des entsprechenden Triazins.

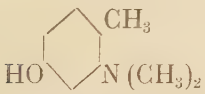
3·3 *g* Natronsalz des Azofarbstoffes wurden in 20 cm^3 Salzsäure und 10 cm^3 Methylalkohol gelöst und 1·2 *g* frisch destillirtes Benzaldehyd dazu gegeben und auf dem Wasserbade 3 bis 4 Stunden bis zum Farbumschlag der rothen Lösung in gelbbraun im Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler condensirt. Die filtrirte Lösung wurde mit Thierkohle gekocht. Mit Natronlauge fiel ein brauner, fast theerichter Niederschlag, der in Methylalkohol und Salzsäure wieder gelöst und mit Thierkohle gekocht wurde. Der Körper schmeckte wider Erwarten nicht süss und es gelang nicht denselben durch Umkrystallisiren rein zu gewinnen. Die Ausbeute dieses sehr unrein erhaltenen Körpers war von vorneherein schon eine sehr schlechte, es wurde daher bei den nachherigen Condensationen direct das, durch Natronlauge gefällte, Natronsalz der Chrysoidinsulfosäure verwendet, und in die Reactionsmasse, ohne vorher dieses Natronsalz durch Absaugen zu isoliren, Chlorwasserstoffsäure eingeleitet, Methylalkohol dazu gegeben und die erwärmte Lösung vom Kochsalz abfiltrirt. Zur Lösung wurde dann die berechnete Menge reines Benzaldehyd zugefügt und 5 Tage lang zur möglichst vollständigen Condensation am Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten der Lösung schied sich nur eine sehr geringe Menge einer braunen, fast theerartigen Substanz aus. Dieselbe wurde abfiltrirt und ein Theil der Lösung stark eingeengt, wobei sich ebenfalls eine braune, theerartige Masse abschied, die für die

erwartete freie Triazinsulfosäure gehalten wurde; doch gelang es nicht, dieselbe zu reinigen. Ein anderer Theil der Lösung wurde, wie bei dem ersten Versuche mit Natronlauge alkalisch gemacht, es fiel ein brauner Niederschlag, der wesentlich reiner war, als der bei der ersten Condensation erhaltene. Derselbe wurde durch Absaugen isolirt, zeigte sich aber ebenfalls nicht als süss schmeckend. Er war in Aether löslich, wodurch die Meinung nahe lag, dass dieser Körper nicht das Natriumsalz der Triazinsulfosäure, sondern ein einfaches Triazin sei, und dass bei der Condensation die Sulfogruppe eluminirt worden sei. Eine angestellte, qualitative Prüfung auf Schwefel ergab auch das Nichtvorhandensein von Schwefel. Das erhaltene Produkt war sohin bloss ein stark verunreinigtes, einfaches Triazin.

Kocht man die Salze der Diazoverbindungen (am besten die schwefelsauren) mit Wasser, so wird die Diazogruppe durch Hydroxyl ersetzt, unter Bildung von Phenolen. In nachstehendem Falle ist diese Reaction zur Darstellung eines tertiären Amidophenols benützt.



Darstellung des Meta-Oxydimethyl-o-toluidins



aus dem entsprechenden Amin.

15 *g* Meta-Amidodimethyl-o-toluidin wurden in 70 cm^3 Schwefelsäure und 50 cm^3 Wasser gelöst und bei starker Eiskühlung bei 5° unter Benützung eines Rührwerkes 7·2 *g* Natriumnitrit (96%) in 100 cm^3 H_2O gelöst, zutropfen gelassen, bis

Jodkaliumstärkepapier sich mit der Lösung betupft, bläut. Hierauf wurde etwa 2 Stunden stehen gelassen, dann noch 250 cm^3 Wasser hinzugefügt und auf dem Wasserbade $^1/_2$ Stunde lang erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde in Gegenwart von Eis bei niederer Temperatur (5 bis 10°) mit Soda alkalisch gemacht. Es schied sich ein schwarzbrauner Theer ab.

Um das Amidokressol in reinem Zustande zu erhalten, wurden noch mehrere andere Versuche gemacht, bei denen mit den Gewichtsmengen der verwendeten Schwefelsäure und des verwendeten Wassers variirt wurde, doch ohne bessere Resultate zu erzielen. Die verschiedenen, alkalisch gemachten Lösungen wurden mit Aether mehrmals extrahirt, von der theerigen Emulsion abfiltrirt, die ätherischen Auszüge miteinander vereinigt, der Aether getrocknet und abdestillirt. Die zurückbleibende, schwarzbraune Masse wurde nun der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen.

Das Meta-Oxydimethyl-o-toluidin ging bei der Temperatur von 141° bis 146° über, bei etwa 20 *mm* Druck, als ein gelbgefärbtes, dickflüssiges Oel, das alsbald in der Vorlage erstarrt und nach mehrtägigem Stehen anfing krystallisch zu werden. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Ligroin wurde es als weisser Körper erhalten. Schmelzpunkt 56°.

Stickstoffbestimmung:

0·146 *g* Substanz geben 12·6 cm^3 N bei 742 *mm* Druck und 19°.

9·27% N berechnet,

9·68% N gefunden.

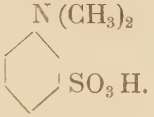
Kohlenstoff und Wasserstoffbestimmung:

0·132 *g* Substanz geben 0·106 *g* Wasser und 0·3475 *g* Kohlensäure, das sind 0·01177 *g* Wasserstoff und 0·09477 *g* Kohlenstoff.

8·609% H, 71·52% C. berechnet,

8·92% H, 71·8% C gefunden.

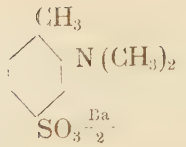
Nach einem Patent, Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (Friedländer, Band 1887 bis 1890, Nr. 44792) entsteht durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure von 30% SO_3-Gehalt auf Dimethyl- und Diäthylanilin die entsprechende

Meta-Sulfosäure  Diese Reaction wurde benützt zur Darstellung der

Dimethyl-o-toluidin-m-Sulfosäure.

In ein Gemisch von 113 *g* rauchender Schwefelsäure von 25% SO_3-Gehalt und 16 *g* rauchender Schwefelsäure von 65% SO_3-Gehalt, welches einer rauchenden Schwefelsäure von 30% SO_3-Gehalt entspricht, wurden unter Eiskühlung langsam unter Umschütteln 22 *g* Dimethyl-o-toluidin in 5 bis 6 Portionen eingetragen, wobei die Temperatur bis auf 70° stieg. Nachdem die ganze Masse sich miteinander gemischt hatte, wurde sie auf dem Wasserbade mehrere Stunden auf 55° bis 60° erwärmt, bis eine in Wasser eingegossene Probe mit Alkali versetzt, sich klar löste. Die Lösung wurde in Wasser eingegossen und mit Kalkmilch alkalisch gemacht, vom schwefelsauren Kalk abfiltrirt und zur Fällung des überschüssigen Calciumhydroxydes Kohlensäure eingeleitet und nachher filtrirt.

Die Lösung des Calciumsalzes der Sulfosäure wurde mit Natriumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, filtrirt, und das Natriumsalz der Sulfosäure durch Eindampfen der Lösung gewonnen; dasselbe ist in Wasser leicht löslich. Analysirt wurde das Baryumsalz der Sulfosäure, dasselbe wurde hergestellt, indem nach beendeter Sulfonirung die Masse in Wasser eingegossen und mit Barythydrat alkalisch gemacht wurde. In dem Filtrat wurde durch Einleiten von Kohlensäure das überschüssige Barythydrat gefällt, filtrirt, und das Baryumsalz der Sulfosäure durch Eindampfen erhalten.



Stickstoffbestimmung:

0·2655 *g* Substanz geben 24 *cm*³ N bei 14° und 736 *mm* Druck.

9·91% N berechnet,

10·29% gefunden.

Baryumbestimmung:

0·1012 *g* Substanz geben 0·0412 *g* $BaSO_4$, d. s. 0·02422 *g* Baryum.

24·24% Ba berechnet,

23·93 % Ba gefunden.

Das einfache Meta-Diamin lässt sich, wie Griess zeigte, sowohl mit 1, als auch mit 2 Molekülen Diazoverbindung kuppeln. Bei letzterer Kuppelung geht die Diazogruppe zweimal je in die Ortho-Para-Stellung zu den Amidogruppen. Es lag nun nahe zu versuchen, ob auch das Meta-Toluylendiamin $C_6H_3\begin{matrix}NH_2\\CH_3\end{matrix}(NH_2)_2$ und sein dimethylirter Derivat $C_6H_3\begin{matrix}N(CH_3)_2\\CH_3\end{matrix}$ sich mit 2 Molekülen einer Diazoverbindung copuliren lässt. Bildet sich eine Tetrazoverbindung, so geht die erste Diazogruppe in die Ortho-Para-Stellung, für die zweite Diazogruppe ist dann nur die doppelte Ortho-Stellung möglich.

Zum Studium der Reaction wurde zunächst Meta-Phenylendiamin mit 2 Molekülen Diazobenzolchlorid copulirt, dergestalt, dass fertiges Chrysoidin noch mit einem weiteren Molekül Diazobenzolchlorid behandelt wurde. Der so erhaltene Farbstoff färbte wesentlich gelbbrauner als das einfache Chrysoidin.

Meta-Toluylendiamin wurde auf nachstehende Weise mit 1 und 2 Molekülen Diazobenzolchlorid behandelt.

Kuppelung mit 2 Molekülen Diazobenzolchlorid.

9·3 *g* frisch destillirtes Anilin wurden in 30 *cm*³ Salzsäure und 70 *cm*³ Wasser gelöst und mit 7·2 *g* Natriumnitrit (96%) in der Kälte diazotirt, kalt noch einige Zeit stehen gelassen und 6 *g* Toluylendiamin in 20 *cm*³ Salzsäure und 70 *cm*³ Wasser dazu gegeben und nachher langsam in der Kälte Soda eingetragen, bis zur ganz schwach sauren Reaction. Nach mehrstündigem Stehen endlich ganz alkalisch gemacht und mittelst der Thonbirne abgesaugt.

Kuppelung mit 1 Molekül Diazobenzolchlorid.

4·65 *g* Anilin wurden gelöst in 2 Molekülen Salzsäure und mit 3·6 *g* Natriumnitrit (96%) in 50 *cm*³ Wasser, diazotirt und diese Lösung auf 8·4 *g* Toluylendiamin einwirken gelassen, langsam neutralisirt und schliesslich alkalisch gemacht. Die beiden Farbstoffe zeigten sich, was ihre Löslichkeit anbetraf und des weiteren auch in ihren färbenden Eigenschaften sehr ähnlich (sie wurden in schwach essigsaurem Bade auf tannirte Baumwolle ausgefärbt). Die Produkte eigneten sich wenig zur Reindarstellung und nach den Ausfärbungen zu urtheilen, machte es den Anschein, als ob sich keine Tetrazoverbindung gebildet hätte, sondern dass nur ein stark verunreinigtes Chrysoidin vorliege. Zur Reindarstellung von Chrysoidinfarbstoffen und Tetrazofarbstoffen schien sich das diazotirte Para-Nitranilin besser zu eignen. Dasselbe wurde im Verhältniss von je einem Molekül auf 1 Molekül Base und je 2 Molekülen auf 1 Molekül Base, auf das Meta-Amidodimethyl-o-toluidin einwirken gelassen und wie folgt gearbeitet.

Das Diazotiren des Para-Nitranilins.

Das Para-Nitranilin wurde mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und in Wasser aufgeschlemmt und hernach rasch 5 Molekülen Salzsäure hineingegossen. Bei Bildung grösserer Mengen von Diazoamidoverbindung wurde der Versuch wiederholt, bei Bildung geringerer Mengen nur von denselben abfiltrirt.

Kuppelung des Toluilendiamins.

Kuppelung mit 2 Molekülen Para-Nitranilins.

9·135 Toluylendiamin wurden in 11 *g* Salzsäure und 100 cm^3 Wasser gelöst, und darauf 20·7 *g* diazotirtes Para-Nitranilin einwirken gelassen. Natriumacetat im Ueberschusse hinzugefügt und durch 24 Stunden stehen gelassen.

Kuppelung mit 1 Molekül Para-Nitranilin.

Zu 6·089 *g* Toluylendiamin, welche in 7 *g* Salzsäure und 100 cm^3 Wasser gelöst waren, wurden 6·9 *g* diazotirtes Para-Nitranilin hinzugefügt und wie oben weiter behandelt. Der erste der beiden beschriebenen Farbstoffe fiel bedeutend dunkler aus als der letztere, doch war nach dem Abfiltriren und Trocknen kein Unterschied mehr zu bemerken.

Kuppelung des Meta-Amidodimethyl-o-toluidins.

Kuppelung mit 1 Molekül Para-Nitranilin.

Zur Lösung von 5 *g* Amidodimethyl-o-toluidin in verdünnter Salzsäure wurden 4·6 *g* diazotirtes Para-Nitranilin hinzu gegeben und wie früher weiter behandelt.

Kuppelung mit 2 Molekülen Para-Nitranilin.

Auf die Lösung von 5 *g* Meta-Amidodimethyl-o-toluidin in verdünnter Salzsäure wurden 9·2 *g* diazotirtes Para-Nitranilin einwirken gelassen und wie früher gearbeitet. Der sich hierbei bildende Farbstoff fiel bedeutend dunkler aus als der vorher beschriebene, doch war nach dem Abfiltriren und Trocknen kein Unterschied mehr zu bemerken.

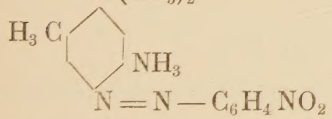
Die aus dem Meta-Toluylendiamin erhaltenen Farbstoffe waren in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur sehr wenig löslich, am leichtesten noch in Alkohol, gut löslich aber nur in heissem Nitrobenzol, aus welchem sie umkrystallisirt und hernach gut mit Aether gewaschen wurden. Analysenrein konnten sie nicht erhalten werden; die vorgenommenen Stickstoffbestimmungen ergaben

wenigstens zu niedere Resultate. Obgleich der, durch Kuppelung mit 2 Molekülen Para-Nitranilin gewonnene Farbstoff sich schwerer löslich zeigte, glaube ich doch, dass sich bloss eine Diazoamidoverbindung bildete, aber kein Tetrazofarbstoff. Die Diazoamidoverbindung zersetzt sich beim Trocknen und das Chrysoidin ist dann bedeutend unreiner, und dadurch auch schwerer löslich, als das Chrysoidin (gewonnen durch Kuppelung von 1 Molekül Diazoverbindung mit 1 Molekül Amin). Diese Meinung fand durch die vorgenommenen Ausfärbungen ihre Bestätigung. Beide Produkte wurden in schwachsaurer Lösung auf tannirte Baumwolle ausgefärbt. Der durch Kuppelung mit 2 Moleküle Diazoverbindung hergestellte Farbstoff färbte heller und stumpfer, aber mit gleicher Nuance, wie der einfache Azofarbstoff.

Mit den beiden aus Meta-Amidodimethyl-o-toluidin hergestellten Produkten, welche in Alkohol ziemlich gut löslich waren und daraus umkrystallisirt wurden, ergaben die Lösungs- und Ausfärbungsversuche ein ähnliches Resultat wie oben.

Der durch Kuppelung mit 2 Molekülen Diazoverbindung erhaltene Körper konnte nicht analysenrein bekommen werden. Die damit vorgenommenen Stickstoffbestimmungen ergaben zu niedere Resultate.

Das durch Kuppelung mit 1 Molekül Diazoverbindung hergestellte Produkt von der Formel



wurde rein erhalten. Schmelzpunkt 135°.

Stickstoffbestimmung:

0·0397 *g* Substanz geben 8·3 *cm*³ N bei 746 *mm* Druck bei 18°.

23·41% N berechnet,

23·69% N gefunden.

Zusammenfassung.

Neue analysirte Produkte.

Meta-Nitrodimethyl-o-toluidin,

Meta-Amidodimethyl-o-toluidin,

Benzoylverbindung des Meta-Amidodimethyl-o-toluidins,

Para-Toluolsulfoderivat des Meta-Amidodimethyl-o-toluidins,

Meta-Amidodimethyl-o-toluidin-azobenzol,

Meta-Amidodimethyl-o-toluidin-azobenzolsulfosäure,

Meta-Amidodimethyl-o-toluidin-azonitrobenzol,

Triazin des Meta-Amidodimethyl-o-toluidin,

Nitrosoverbindung des Benzoylderivates,

Chlorhydrat der Nitrosoverbindung des Para-Toluolsulfoderivates,

Dimethyl-o-toluidinsulfosäure,

Meta-Oxydimethyl-o-toluidin.

Neue nicht analysirte Produkte.

Condensationsprodukt aus:

Nitrosodimethylanilin mit dem Benzoylderivat,

Nitrosodimethylanilin mit dem Para-Toluolsulfoderivat,

Dimethyl-m-amidophenol mit dem Chlorhydrat des Nitroso-p-Toluolsulfoderivates.

Resultatlose Versuche.

Condensation der Meta-Amidodimethyl-o-toluidinazobenzolsulfosäure mit Benzaldehyd,

Kuppelung von Diazobenzolchlorid (2 Moleküle) mit (1 Molekül) Toluylendiamin,

Kuppelung von Para-Nitrodiazobenzolchlorid (2 Moleküle) mit (1 Molekül) Toluylendiamin,

Kuppelung von Para-Nitrodiazobenzolchlorid (2 Moleküle) mit (1 Molekül) Meta-Amidodimethyl-o-toluidin.

K. u. k. Hofbuchdruckerei Carl Fromme in Wien.